

FACT Future Advanced Composites & Technology GmbH

Extrusionsverfahren zur Herstellung von zähmodifizierten und schichtsilikatverstärkten thermoplastischen Systemen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Extrusionsverfahren zur Herstellung von zähmodifizierten und schichtsilikatverstärkten thermoplastischen Systemen.

5 Branchenübergreifend werden Leichtbauwerkstoffe für die Schonung der natürlichen Ressourcen in zunehmendem Maße wichtiger. Entscheidend ist hierbei, daß die Gewichtsvorteile mit guten und verbesserten mechanischen Eigenschaften verbunden werden. Ein Ansatz zur Verwirklichung dieser Anforderungen sind Nanoverbundwerkstoffe (Nanocomposites), bei denen geeignete Materialien als Nanopartikel in verschiedene Matrices eingearbeitet werden. Variabel sind hierbei die Höhe des
10 Füllgrades und die Partikelgröße, wobei entscheidend ist, daß die Verbundwerkstoffe eine sehr feine und homogene Partikelverteilung in der Matrix aufweisen.

Die Prozesse beim Einarbeiten von Nanopartikeln finden auf molekularer Ebene statt. Folglich ist neben einer dementsprechend optimierten Verfahrenstechnik auch die wechselseitige Verträglichkeit der Nanopartikel mit dem Verbundwerkstoff von Bedeutung.
15

Natürliche und synthetische Schichtsilikate sind aus dem Stand der Technik bekannte Nanopartikel, die zwar die Steifigkeit des Materials erhöhen, die aber nur mit erheblichem Aufwand fein, d.h. als getrennte, von der Matrix umhüllte Nanopartikel, verteilt werden können. Als größere Makropartikel
20 erhöhen sie die Steifigkeit nur mäßig und reduzieren dabei gleichzeitig die Schlagzähigkeit.

Um eine Steigerung der Zähigkeit zu erreichen, werden zur Veredelung von Kunststoffen unter anderem Kautschukpartikel eingesetzt, deren Anwesenheit allerdings auf Kosten der Steifigkeit geht. Wünschenswert wären daher Nanoverbundwerkstoffe, die bezüglich Materialsteifigkeit und Schlag-
25 zähigkeit optimiert sind.

Eine Verbesserung der Eigenschaften der obigen Verbundwerkstoffe bieten Verfahren zur Herstellung von schichtsilikatverstärkten Verbundstoffen wie zum einen das Exfoliations- und Adsorptionsverfahren, bei dem Schichtsilikate und Polymere in demselben Lösungsmittel dispergiert bzw. gelöst
30 werden, wobei sich Polymer und entfaltete exfolierte Schichtsilikate aneinanderlagern und nach Evaporation des Lösungsmittels eine mehrschichtige Sandwich-Struktur ausbilden.

- 2 -

Ein weiteres Verfahren ist die interkalierende Polymerisation *in situ*. Bei diesem Verfahren wird das Schichtsilikat im flüssigen Monomer oder einer Lösung des Monomers des Matrixmaterials gequollen, und die Bildung des Polymers kann auf diese Weise zwischen den interkalierten Blättern des Schichtsilikats stattfinden. Die Polymerisation kann hierbei durch einen Initiator-Stoff oder zum Beispiel durch Bestrahlung oder Wärmebehandlung initiiert werden.

Bei der Schmelzinterkalation werden die Schichtsilikate mit der Polymermatrix im geschmolzenen Stadium miteinander vermischt. Unter diesen Bedingungen kann bei ideal aufeinander abgestimmten Schichtsilikaten und Polymeren das Polymer in die Zwischenräume der Schichtsilikate einwandern und so zur Bildung von entweder interkalierten oder exfoliierten Nanoverbundstoffen führen (Alexandre, M. und Dubois, P., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a new Class of Materials, Materials Science and Engineering Reviews 28 (2000) 1-36). Bei dieser Methode ist kein Lösungsmittel erforderlich.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden nur Verbundwerkstoffe mit entsprechend fein verteilten Füllmaterialien als „Nanoverbundwerkstoffe“ bezeichnet, weil die Partikel zumindest eines Füllstoffs, die einzeln von Matrixmaterial umgeben sind, in zumindest einer Dimension nur Maße in der Größenordnung von Nanometern aufweisen.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß die Schmelzinterkalation in einem Extruder durchgeführt werden kann. So stellten Liu *et al.* 1999 einen Nanoverbundstoff auf der Basis von Nylon und unter Verwendung von Montmorillonit her (Liu, L.M. *et al.*, Studies on Nylon-6 Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process, *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 1133-1138). Um dieses Verfahren durchführen zu können, war es erforderlich, zuvor die stark polaren Schichtsilikate durch Kationenaustausch mit organischen apolaren Kationen mit der Polymermatrix kompatibel zu machen. Diese Zubereitung von organisch modifizierten Schichtsilikaten ist sehr aufwendig und kostenintensiv.

Es besteht daher Bedarf an einer Verfahrenstechnik, bei der Schichtsilikate oder auch andere Minerale auch ohne chemische Vorbehandlung als Nanofüllstoffe einsetzbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Herstellungsverfahren für Nanoverbundwerkstoffe bereitzustellen, das mit möglichst günstig zu erhaltenden Rohstoffen arbeitet, die sich leicht verarbeiten lassen und die vor der Verarbeitung nicht aufwendig aufbereitet werden müssen. In diesem Zusammenhang ist es eine weitere Aufgabe dieser Erfindung, hierfür eine Rohstoffkombination zu etablieren, die den Anforderungen an einen Hochleistungs-Nanoverbundwerkstoff gerecht wird, in erster Linie hinsichtlich Steifigkeit und Zähigkeit.

Diese Aufgaben werden gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst durch ein Extrusionsverfahren zur Herstellung von zähmodifizierten und schichtsilikatverstärkten thermoplastischen Systemen, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl Zähmodifikator als auch Schichtsilikat in im wesentlichen wäßriger Dispersion in das kompoundierende System eingebracht werden und daß das Wasser aus dem

5 kompoundierenden System während der Extrusion wenigstens zum Teil entfernt wird.

Der Vorteil bei der Verwendung einer wäßrigen Silikatlösung liegt darin, daß die mehrschichtigen Silikate im Wasser stark quellen, wobei die Aufweitung des Schichtabstands 40-50% und mehr 10 betragen kann. Diese vergrößerten Zwischenräume zwischen den Schichten sind dadurch für das jeweilige Polymer zugänglich und die Interkalierung und Exfolierung der Schichtsilikate wird dementsprechend begünstigt.

Durch das Einbringen von Zähmodifikatoren in wäßriger Suspension können sich die Einzelschichten der Silikate mit den Partikeln des Zähmodifikators zu Elementen zusammenlagern, die überraschenderweise die Zähigkeit und Festigkeit verbessern (Skelett- bzw. Kartenhausstruktur). Die wenigstens teilweise und zumeist weitgehende Entfernung des Wassers aus dem kompoundierenden System führt dazu, daß die Mischung optimal kompoundiert. Darüber hinaus kann es von Vorteil sein, wenn für die anschließende Weiterverarbeitung, zum Beispiel die Granulierung des Kom- 20 pounds, das Wasser vollständig entfernt wird. Unter Umständen kann es aber auch vorteilhaft sein, eine geeignete Menge an Wasser im Komound zu erhalten. Bei der Herstellung von Produkten mit Schaumstruktur durch Direktextrusion (z.B. Profile, Platten) kann so das Wasser z.B. die Funktion eines physikalischen Triebmittels übernehmen.

Abgesehen davon ist es theoretisch auch möglich, daß ein Teil des eingebrachten Wassers chemisch oder auf andere Weise im Komound gebunden bleibt.

25 Als Matrix kommt der gesamte aus dem Stand der Technik bekannte Bereich der natürlichen und synthetischen Polymere in Betracht, wie thermoplastische Kunststoffe (zum Beispiel Polyethylen, Polyester, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyamide) Elastomere (zum Beispiel Polyurethan, Styrolbutadien, Ethylenpropylen, Polychloropen, Silikon) und natürlicher Kautschuk. Besonders bevorzugt sind Polyamide, lineare Polyester (PET, PBT), Polyoxymethylen und Polyolefine (PE, PP). Zu den verwendbaren Schichtsilikaten zählen alle Vertreter der natürlichen bzw. synthetischen quellfähigen Schichtsilikate. Darunter fallen tonhaltige Steine und Erden (zum Beispiel Bentonit und Kaolinit), Tonminerale (zum Beispiel Montmorillonit, Beidellit, Vermiculit, Serpentin) und synthetische Schichtsilikate (zum Beispiel $MgO(SiO_2)_a(Al_2O_3)_b(H_2O)_x$, wobei AB ein Ionenpaar, wie zum Beispiel NaF ist). Zur Modifikation der Zähigkeit von Kunststoffen können zum Beispiel natürlicher Kautschuk (wie zum Beispiel Naturkautschuk (NR)) oder synthetischer Kautschuk (wie zum Beispiel Styrolbutadien (SBR), Nitrilgummi (NBR), Polychloropen (CR)) verwendet werden.

- 4 -

Die Schichtsilikate können in der Polymermatrix als Partikel im Mikromaßstab vorliegen, bei geeigneter Verarbeitung wird allerdings angestrebt, daß die Schichtsilikate von der Polymermatrix interkaliert vorliegen bzw. im exfoliierten Zustand, d.h. als Einzelschichten, die in der Polymermatrix eingebettet sind (Nanomaßstab).

5

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung umfaßt der Begriff der Dispersion ein System aus mehreren Phasen, von denen eine kontinuierlich und mindestens eine weitere fein verteilt ist, wie zum Beispiel bei einer Emulsion, Suspension oder molekularer Dispersion.

10 Bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Dispersionen von Zähmodifikator und Schichtsilikat zeitlich und/oder räumlich separat in das kompoundierende System eingebracht. Der Vorteil bei dieser Verfahrensweise besteht darin, daß die Dispersionen getrennt besser handhabbar sind, und in diesem Stadium keine unerwünschten Wechselwirkungen zwischen dem Zähmodifikator und den Silikatschichten erfolgen können.

15

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung werden Zähmodifikator und Schichtsilikat zusammen in das kompoundierende System eingebracht. Vorteilhaft ist hierbei, daß nur ein gemeinsamer Verfahrensschritt erfolgen muß. Dies ist gleichbedeutend mit einem geringeren anlagentechnischen Aufwand.

20

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß das Wasser aus dem kompoundierenden System während der Extrusion durch Evaporation entfernt wird. Die Entfernung des Wassers aus dem kompoundierenden System durch Evaporation empfiehlt sich, weil durch die Extrusion und das Mischen der Lösungen und eventuell zusätzlich durch das Einbringen der Schmelze die Temperatur in der Mischung bereits erhöht ist und das Verdampfen von Wasser ohne oder nur mit wenig weiterem Energieaufwand möglich ist.

25

Getrockneter Kautschuk läßt sich in Wasser gut dispergieren. Eine wässrige Dispersion von Kautschuk wird auch als Latex bezeichnet. Daher werden bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Zähmodifikatoren, die natürlichen und synthetischen Kautschuk sowie Mischungen davon umfassen, verwendet, indem sie in wässriger Dispersion, d.h. als Latex eingesetzt werden. Darüber hinaus ist die Verwendung von allen in Wasser dispergierbaren Zähmodifikatoren gemäß der vorliegenden Erfindung denkbar. Beim Suspendieren des Kautschuks ist darauf zu achten, daß die Kautschukpartikel möglichst fein dispergiert werden. Die Partikelgröße sollte im Bereich < 10 µm liegen.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die verwendeten Zähmodifikatoren Latex und Latexmischungen von natürlichen Kautschuken (wie zum

- 5 -

Beispiel Naturkautschuk (NR)) oder synthetischen Kautschuk (wie zum Beispiel Styrolbutadien (SBR), Nitrilgummi (NBR), Polychloropen (CR). Der Vorteil bei der Verwendung von Latex liegt darin, daß hier der Kautschuk bereits in suspendierter Form vorliegt.

5 Bei einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Latex oder die Latexmischung bzw. der Kautschuk oder die Kautschukmischung prävulkanisiert. Die Prävulkanisierung mit z.B. Schwefel oder Hochenergiestrahlung ist vorteilhaft, um die ursprüngliche Partikelgröße des Zähmodifikators zu erhalten. Andernfalls könnte sich die Partikelgröße unter den Bedingungen beim Kompoundieren in Abhängigkeit von der Kompatibilität mit der Matrix verändern.

10 Daher ist die Prävulkanisierung eine wichtige Maßnahme, um die Partikelgröße und -verteilung zielgerecht zu steuern.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß der verwendete Zähmodifikator eine Partikelgröße 0,1 - 10 µm aufweist. Die Partikelgröße und der Abstand 15 der Partikel untereinander sind sehr bedeutend für die Ausbildung von Mikrorissen um die Partikel in der Polymermatrix. In diese Mikrorisse können Matrixmoleküle auswachsen und Mikrofibrillen ausbilden, die eine extrem hohe Zähigkeit des resultierenden Verbundwerkstoffs bewirken. Eine sehr gute Zähigkeit wird so zum Beispiel erreicht durch Partikeldurchmesser von etwa 0,5 µm und Abstände zwischen diesen Partikeln von 1-10 µm, besonders bevorzugt etwa 2 µm.

20 Der Zähmodifikator ist gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß die Struktur der Partikel des Zähmodifikators aus Kern und Schale besteht. Partikel mit einer Struktur aus Kern (z.B. Polystyrol) und Schale (z.B. Polyacrylat) haben den Vorteil, daß über die Modifizierung der Schale der Unterschied in der Steifigkeit (E-Modul) zwischen der 25 Kautschukphase und der Matrix variiert werden kann. Hierdurch wird die Spannungskonzentration an den Partikeln verändert, die bestimmt, inwieweit sich Kavitäten der Matrix in der Umgebung der Partikel ausbilden. Dies wiederum ist ein entscheidender Faktor für die Zähigkeitssteigerung.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform haben die Partikel des Zähmodifikators reaktionsfähige Gruppen auf ihrer Oberfläche. Über diese reaktionsfähigen Gruppen können diese Partikel mit den funktionellen Gruppen des jeweiligen Matrixpolymers in Wechselwirkung treten und dadurch eine chemische Anbindung schaffen. Solche reaktionsfähigen Gruppen umfassen Hydroxyl-, 30 Carboxyl- und Epoxygruppen.

35 Bei einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist der verwendete Zähmodifikator im kompurierten Produkt des Verfahrens mit einem Anteil von 1 - 40 Gew.-%, bevorzugt mit einem Anteil von 5 - 25 Gew.-% enthalten. Diese Konzentrationen liefern ein Produkt mit optimaler Zähigkeit.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das verwendete Schichtsilikat natürliche und synthetische Schichtsilikate, wie zum Beispiel Bentonit und Fluorhektonit, die in Wasser quellbar sind. Während natürliche Schichtsilikate besonders günstig verfügbar sind, ist bei den synthetischen Schichtsilikaten von Vorteil, daß sie besonders rein sind, was z.B. in Anbetracht der thermischen und thermooxidativen Stabilität von großem Vorteil ist.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß das Schichtsilikat im kompoundierten Produkt des Verfahrens mit einem Anteil von 1 - 10 Gew.-% enthalten ist. Vorzugsweise ist das Schichtsilikat im kompoundierten Produkt des Verfahrens mit einem Anteil von 4 – 8 Gew.-% enthalten. Diese Konzentration ist optimal für die Ausbildung von Einzelschichten und für die homogene Verteilung dieser Einzelschichten in der Matrix.

Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung liefert im Vergleich zu den bisher im Stand der Technik bekannten Verfahren ein Produkt, das hinsichtlich Zähigkeit und Steifigkeit optimale Merkmale aufweist. Bei herkömmlichen Verfahren ist zur Einbringung von Schichtsilikaten in der Regel eine chemische Vorbehandlung erforderlich, um ein Produkt mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Bei dieser Vorbehandlung werden die Schichtsilikate durch Kationenaustausch "organophil ausgerüstet", um so die Verträglichkeit der ursprünglich sehr polaren Schichtsilikate mit der Matrix zu gewähren. Dieser Verfahrensschritt ist üblicherweise sehr aufwendig und teuer und gemäß der vorliegenden Erfindung vorteilhafterweise nicht erforderlich.

Die erfindungsgemäße Verwendung von Kautschukpartikeln mit polaren Oberflächen ist darüber hinaus von Vorteil, da für die Einarbeitung von Schichtsilikaten in herkömmliche unpolare Kunststoffe in der Regel die Zugabe eines Verträglichkeitsvermittlers erforderlich war. Der Zusatz eines solchen, auch als Kompatibilizer bezeichneten, polar modifizierten Kunststoffs ist bei dem Herstellungsverfahren gemäß der Erfindung nicht notwendig.

Bei dem herkömmlichen Verfahren zur Herstellung schichtsilikatverstärkter Kunststoffe wird das Schichtsilikat im Kompound, das sich im Extruder befindet, exfoliert bzw. interkaliert. Hierfür ist eine genügend lange Verweilzeit der Mischung im Extruder unerlässlich und das erfindungsgemäße Verfahren liefert hier einen weiteren Vorteil, bestehend darin, daß diese Zeit dadurch eingespart wird, daß das Schichtsilikat bereits im gequollenen Zustand in den Extruder eingebracht wird und dort schneller exfoliert werden kann.

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthält die im wesentlichen wässrige Dispersion zusätzlich bis zu insgesamt 50 Vol.-% an polaren, wasserlöslichen organischen Verbindungen. Diese polaren, wasserlöslichen organischen Verbindungen umfassen unter anderem Alko-

hole und Glykole, aber auch wasserlösliche Polymere, wie z.B. Polyvinylalkohol, welches als Verdickungsmittel von Vorteil sein kann. Wahlweise werden bei einer weiteren Ausführungsform zur Nachstabilisierung des Latexes kationische Tenside zu der Dispersion gegeben.

5 Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung werden anhand der Figuren 1 und 2 deutlich. Es zeigen im einzelnen:

Figur 1 ein Flußdiagramm eines erfindungsgemäßen Extrusionsverfahrens zur Herstellung von zähmodifizierten und schichtsilikatverstärkten thermoplastischen Systemen und
10 Figur 2 eine schematische Darstellung eines Querschnitts durch eine Extrusionsvorrichtung zur erfindungsgemäßen Herstellung von zähmodifizierten und schichtsilikatverstärkten thermoplastischen Systemen.

Figur 1 zeigt die Abfolge der Komoundierung der einzelnen Ausgangsstoffe in einem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren zur Fertigung von zähmodifizierten und schichtsilikatverstärkten thermoplastischen Systemen in einem Flußdiagramm. Der Rohstoff der Polymermatrix (zum Beispiel ein Granulat des Polymermatrixstoffs) wird zunächst in einer Schmelzvorrichtung 1 zur Schmelze gebracht. Anschließend gibt es verschiedene Möglichkeiten, die anderen Verbundwerkstoffbestandteile zu dem System hinzuzugeben. Bei dem Verfahren, das in dem obersten Ast des Flußdiagramms von Figur 1 dargestellt ist, wird zu der Schmelze der Polymermatrix in der Zumischstufe 2a über die Zumischvorrichtung 3a zunächst das Schichtsilikat in wässriger Dispersion zugegeben. Das hieraus hervorgehende Gemisch setzt sich aus der Polymermatrix, dem Schichtsilikat und Wasser zusammen und wird in der Mischvorrichtung 4a homogenisiert. Auf dieser Verfahrensebene kann wahlweise in einem Entwässerungsschritt 5a Wasser über die Entwässerungsvorrichtung 6a aus dem System abgeführt werden. Mit oder ohne diesen Schritt folgt in der folgenden Zumischstufe 7a die Zugabe von Latex über die Zumischvorrichtung 8a, und so setzt sich das hieraus resultierende Gemisch aus der Polymermatrix, dem Schichtsilikat, dem Latex und Wasser zusammen, welches in der Mischvorrichtung 9a erneut homogenisiert wird. In dem folgenden Entwässerungsschritt 10a wird Wasser aus dem komoundierenden System über die Entwässerungsvorrichtung 11a abgeführt und das hieraus hervorgehende Komound umfaßt im wesentlichen die Polymermatrix mit dem Schichtsilikat und Latex und wird von der Ausgabevorrichtung 12a gegebenenfalls weiter homogenisiert und das Produkt schließlich ausgegeben. Bei einer anderen Ausführungsform eines Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung werden Latex und Schichtsilikatdispersionen in umgekehrter Reihenfolge zu der Polymermatrixschmelze zugegeben. Eine solche Ausführungsform ist in dem mittleren Ast des Flußdiagramms in Figur 1 dargestellt. Dementsprechend wird hierbei in der Zumischstufe 2b über die Zumischvorrichtung 3b zunächst Latex in einem ersten Schritt zu der Polymermatrixschmelze zugegeben. Das hieraus hervorgehende Gemisch setzt sich aus der Polymermatrix, dem Latex und Wasser zusammen und wird in der Mischvorrichtung 4b homogenisiert. Auf

dieser Verfahrensebene kann wahlweise in einem Entwässerungsschritt 5b Wasser über die Entwässerungsvorrichtung 6b aus dem System abgeführt werden. Mit oder ohne diesen Schritt folgt in der folgenden Zumischstufe 7b die Zugabe von Schichtsilikat in wässriger Dispersion über die Zumischvorrichtung 8b, und so setzt sich das hieraus resultierende Gemisch aus der Polymematrix, 5 dem Schichtsilikat, dem Latex und Wasser zusammen, welches in der Mischvorrichtung 9b erneut homogenisiert wird. In dem folgenden Entwässerungsschritt 10b wird Wasser aus dem komoundierenden System über die Entwässerungsvorrichtung 11b abgeführt und das hieraus hervorgehende Komound umfaßt im wesentlichen die Polymermatrix mit dem Schichtsilikat und Latex und wird von 10 der Ausgabevorrichtung 12b gegebenenfalls weiter homogenisiert und das Produkt schließlich ausgegeben. Eine dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in dem untersten Ast des Flußdiagramms von Figur 1 dargestellt. In diesem Fall erfolgt die Zugabe von Latex und Schichtsilikatdispersion gemeinsam in einer Zumischstufe 2c über die Zumischvorrichtung 3c. Das hieraus hervorgehende Gemisch setzt sich aus der Polymermatrix, dem Schichtsilikat, Latex und Wasser zusammen und wird in der Mischvorrichtung 4c homogenisiert. Auch hier wird nach dem Abführen 15 von Wasser aus dem Gemisch in dem Entwässerungsschritt 10c über die Entwässerungsvorrichtung 11c ein Komound, das im wesentlichen aus Polymermatrix, Schichtsilikat und Latex besteht, erhalten.

In Figur 2 ist eine Draufsicht auf einen seitlichen Querschnitt durch eine Extrusionsvorrichtung 21 zur erfindungsgemäßen Herstellung von zähmodifizierten und schichtsilikatverstärkten thermoplastischen Systemen dargestellt. Diese Vorrichtung wird im wesentlichen durch eine langgezogene zylindrische Röhre 22 gebildet, in deren Innenraum 23 sich eine Schnecke 24 befindet, die sich im wesentlichen durchgehend über beinahe die gesamte Länge der zylindrischen Röhre 22 erstreckt, wobei der Querschnitt der Röhre allerdings über ihre Länge hinweg auch variieren kann, um Bereiche höheren bzw. niedrigeren Druckes bereitzustellen zu können. Die Transportbewegung der Schnecke erfolgt zweckmäßigerweise von links nach rechts. Auf der linken Seite befindet sich eine Einfüllvorrichtung 25 für den oder die Stoffe der Polymermatrix 26. Diese beispielsweise in Form eines Granulats eingebrachten Stoffe werden unter anderem durch die Scherbewegung der Schnecke 24 im Schmelzbereich 27 der Vorrichtung zur Schmelze gebracht. Durch die Transportbewegung der Schnecke 24 wird die Schmelze von links nach rechts aus dem Schmelzbereich 27 20 durch den Abgrenzungsbereich 28 in den Komoundierungsbereich 30 transportiert. Hierbei passiert die Schnecke 24 in dem Abgrenzungsbereich 28 ein Abdichtungselement 29. Das Abdichtungselement 29 verhindert den Rückstrom von Schmelze entgegen der Transportrichtung der Schnecke 24. Das Abdichtungselement 29 ist in der Regel eine Stahlscheibe deren Außenumfang etwas geringer 25 als der Innenumfang der zylindrischen Röhre ist und durch deren Öffnung die Schmelze nach wie vor strömen kann, wobei der Rückfluß der Schmelze entgegen der Transportrichtung der Schnecke deutlich verringert ist. Ein weitere Möglichkeit der Trennung der Bereiche 27 und 30 durch den Abgrenzungsbereich 28 ist eine spezielle Schneckenkonfiguration unter Ausbildung eines Kompressi- 30

- 9 -

onssegments. Im Kompondierungsbereich 30 befindet sich bei der hier dargestellten Ausführungsform eine Einfüllvorrichtung 31 für das Einbringen von Schichtsilikat in wässriger Dispersion 32. Wahlweise ist im Anschluß an diesen Bereich ein Evaporationsbereich 35 denkbar, in dem über die Evaporationsvorrichtung 33 überschüssiges Gas 34 abgeführt werden kann. Falls ein solcher Evaporationsbereich 35 verwirklicht ist, wäre ein weiterer Abgrenzungsbereich 37 vorteilhaft in dem ein Abdichtungselement 36 (analog zu dem Abdichtungselement 29) vorgesehen ist. In dem anschließenden zweiten Kompondierungsbereich 38 befindet sich eine weitere Einfüllvorrichtung 39 für das Einbringen von Latex 40 in das kompondierende System im Kompondierungsbereich 38. Das Gemisch aus Polymermatrix, Schichtsilikatdispersion und Latex wird im Kompondierungsbereich 38 durch die Bewegung der Schnecke 24 durchmischt und homogenisiert. Gleichzeitig findet ein Weitertransport des Kompondgemisches von links nach rechts durch die Extrusionsvorrichtung 21 statt. Im Anschluß an den Kompondierungsbereich 38 befindet sich bei der hier dargestellten erfindungsgemäßen Extrusionsvorrichtung der Evaporationsbereich 41, in dem über die Evaporationsvorrichtung 42 überschüssige Gase 43, im wesentlichen Wasserdampf, abführbar sind. Im folgenden wird das evapierte Kompond 45 durch die Transportbewegung der Schnecke 24 durch die Ausgangsdüse 44 aus der Extrusionsvorrichtung 21 herausgefördert.

Neben den Angaben aus der vorstehenden Beschreibung und den entsprechenden Figuren ergeben sich weitere Merkmale, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung aus den folgenden Beispielen:

Beispiel 1 (B1) und Vergleichsbeispiel 1 (V1)

25 Auf einem Doppelschneckenextruder (ZSE von Werner & Pfleiderer, Deutschland) wurde Nanocomposite auf Polyamid-6-Basis (Ultramid B3, BASF AG, Deutschland, abgekürzt: PA-6) hergestellt. Als Schichtsilikat wurde ein natürliches Na-Bentonit (EXM 757, Süd-Chemie, Deutschland, abgekürzt: B) verwendet. Für die Zähmodifizierung diente ein NBR-Latex (Perbunan N Latex 1120 von Polymerlatex GmbH, Deutschland) dessen Feststoffgehalt bei 45 Gew.-% lag. Durch separate Dosierung des 30 Latex bzw. der wässrigen Dispersion des Schichtsilikates wurde der Kautschukanteil auf 5 Gew.-% und der Anteil des Schichtsilikates im fertigen Kompond auf 1 Gew.-% eingestellt. Für die Prozeßführung (Temperaturverlauf, Drehmoment der Schnecken usw.) wurden die Vorgaben des PA-6-Herstellers befolgt. Die Evaporation des Wassers als „Trägermaterial“ erfolgte durch eine Entgasungsöffnung des Extruderzylinders. Dies wurde auch durch die Schneckenkonfiguration begünstigt 35 (eingebautes Dekompressionssegment). Die Verweilzeit im Extruder betrug ca. 8 Min. Das so über den „Latexweg“ hergestellte Produkt wurde granuliert und anschließend spritzgegossen (B1). Für Vergleichsversuche wurden Mischungen mit gleicher Zusammensetzung durch Zugabe des gleichen NBR in festem Zustand und durch Pulverdosierung der Schichtsilikate über den „Schmelzweg“ her-

- 10 -

gestellt (V1). Die mechanischen Eigenschaften wurden an spritzgegossenen Probekörpern nach den jeweiligen Normen (d.h. Zugcharakteristika nach DIN EN ISO 527 an Probekörpern des Typ 1A, Kerbschlagzähigkeit nach DIN EN ISO 179) bestimmt. Wegen der Hygroskopie des PA-6 wurden die zu untersuchenden Probekörper konditioniert (nach DIN EN ISO 291 bei 23 °C und 50 rel. Feuchtigkeit). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

5

Tabelle 1

	Zusammensetzung	Herstellung	Zug		Kerbschlagzähigkeit (23 °C) [kJ/m ²]
			E-Modul [GPa]	Festigkeit [MPa]	
B1	PA-6/NBR/B 94/5/1	Latexweg	2.2	72.5	11.8
V1		Schmelzweg	2.0	50.1	8.1

10

Beispiel 2 (B2) und Vergleichsbeispiel 2 (V2)

Auf einem Doppelschneckenextruder (ZSE von Werner & Pfleiderer, Deutschland) wurde Nanocomposite analog zu Beispiel 1 hergestellt, wobei als Schichtsilikat ein synthetisches Na-Fluorhektorit (Somasif ME-100 von Co-op Chemicals, Japan, abgekürzt: F) gewählt wurde. Durch separate Dosierung des Latex bzw. der wässrigen Dispersion des Schichtsilikates wurde hier der Kautschukanteil auf 35 Gew.-% und der Anteil des Schichtsilikates im fertigen Komound auf 10 Gew.-% eingestellt. Prozessführung, Evaporation, Schneckenkonfiguration und Verweilzeit wurden ebenfalls wie in Beispiel 1 gewählt. Das so über den „Latexweg“ hergestellte Produkt wurde granuliert und anschließend spritzgegossen (B2). Für Vergleichsversuche wurden Mischungen mit gleicher Zusammensetzung durch Zugabe des gleichen NBR in festem Zustand und durch Pulverdosierung der Schichtsilikate über den „Schmelzweg“ hergestellt (V2). Die mechanischen Eigenschaften wurden wie für Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

25

Tabelle 2

	Zusammensetzung	Herstellung	Zug		Kerbschlagzähigkeit (23 °C) [kJ/m ²]
			E-Modul [GPa]	Festigkeit [MPa]	
B2	PA-6/NBR/F 55/35/10	Latexweg	1.7	38.7	Kein Bruch
V2		Schmelzweg	1.3	23.1	13.1

- 11 -

Beispiel 3 (B3) und Vergleichsbeispiel 3 (V3)

Nanocomposite auf der Basis von Polybutylenterephthalat (Ultradur B4520, BASF AG, Deutschland, abgekürzt: PBT) wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, wobei für die Zähmodifizierung in 5 diesem Falle ein Acrylatlatex (Plestol X 4324, Polymerlatex GmbH, Deutschland, abgekürzt: ACR) mit 60 Gew.-% Feststoffanteil diente. Das Schichtsilikat (Bentonit, B) wurde im Latex dispergiert bevor es zu PBT zugegeben wurde. Dies erforderte eine Nachstabilisierung des ACR-Latexes, was durch Zugabe von kationischen Tensiden (in diesem Falle Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid in 1,0 10 Gew.-%) und durch einen Verschnitt mit polarem organischen Lösungsmittel (in diesem Falle Ethyl-alkohol/Polyethylenglykol: 2/1) erreicht wurde. Der Anteil an organischem Lösungsmittel der zudosierter Dispersion lag insgesamt bei 45 Vol.-%. Die Zusammensetzung der Mischungen war wie folgt: PBT/Kautschuk/Schichtsilikat=86/10/4 (B3, Latexweg). Für Vergleichszwecke (V3, Schmelzweg) dienten die Kautschuke, welche durch Ausfällung (Koagulation) aus dem gleichen Latex wie in B3 gewonnen wurden. Die mechanischen Eigenschaften wurden wie bei Beispiel 1 ermittelt - allerdings 15 ohne Konditionierung der Probekörper - und sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

	Zusammensetzung	Herstellung	Zug		Kerbschlag-zähigkeit (23 °C) [kJ/m ²]
			E-Modul [GPa]	Festigkeit [MPa]	
B3	PBT/ACR/B 86/10/4	Latexweg	2.9	75.5	4.5
V3		Schmelzweg	2.1	48.1	2.9

20

Beispiel 4 (B4) und Vergleichsbeispiel 4 (V4)

Beispiel 4 wurde analog zu Beispiel 3 durchgeführt, wobei für die Zähmodifizierung in diesem Falle eine Polymerdispersion (mittlere Partikelgröße: 0,5 µm) mit Partikeln von einer Kern- 25 (Polystyrol)/Schale-(Polyacrylat)Struktur (abgekürzt: AC-KS) diente. Das Polystyrol/Polyacrylat-Verhältnis war hierbei 65/35 Gew.-%. Das Schichtsilikat (Bentonit, B) wurde hier in der Polymerdispersion dispergiert bevor es zu PBT zugegeben wurde (B4). Für Vergleichszwecke (V4) dienten die Kautschuke, welche durch Ausfällung (Koagulation) aus der gleichen Dispersion wie in B4 gewonnen wurden. Die mechanischen Eigenschaften wurden wie bei Beispiel 1 ermittelt - allerdings ohne 30 Konditionierung der Probekörper - und sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

- 12 -

Tabelle 4

	Zusammensetzung	Herstellung	Zug		Kerbschlagzähigkeit (23 °C) [kJ/m ²]
			E-Modul [GPa]	Festigkeit [MPa]	
B4	PBT/AC-KS/B 86/10/4	Latexweg	3.1	71.9	4.0
		Schmelzweg	2.3	40.1	2.1

5 Beispiel 5 (B5) und Vergleichsbeispiel 5 (V5)

Ein Polyoxymethylen vom Spritzgusstyp (Hostaform C9021, Ticona GmbH, Deutschland, abgekürzt: POM) wurde analog zu Beispiel 1 hergestellt und hier durch die Zugabe von Na-Fluorhektorit (F) und Polyesterurethan-Latex (Impranil DLP-R, Bayer AG, Deutschland, Kautschukanteil: 50 Gew.-%, abgekürzt: PUR) veredelt. Hierbei wurde folgende Zusammensetzung über den „Latexweg“ gefahren: POM/PUR/F=94/5/1 (B5). Für Vergleichszwecke wurde das gleiche Komppound über den „Schmelzweg“ hergestellt (V5). Dafür wurde das PUR aus dem Latex durch Gefriertrocknung gewonnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

15 Tabelle 5

	Zusammensetzung	Herstellung	Zug		Kerbschlagzähigkeit (23 °C) [kJ/m ²]
			E-Modul [GPa]	Festigkeit [MPa]	
B5	POM/PUR/F 94/5/1	Latexweg	2.9	66.5	6.7
		Schmelzweg	2.8	51.1	4.8

Beispiel 6 (B6) und Vergleichsbeispiel 6 (V6)

20 Ein Nanocomposite auf POM-Basis wurde analog zu Beispiel 5 hergestellt, wobei hier folgende Zusammensetzung über den „Latexweg“ gefahren wurde: POM/PUR/F=80/15/5 (B6). Für Vergleichszwecke wurde das gleiche Komppound auch über den „Schmelzweg“ hergestellt (V6). Dafür wurde das PUR aus dem Latex durch Gefriertrocknung gewonnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

- 13 -

Tabelle 6

	Zusammensetzung	Herstellung	Zug		Kerbschlagzähigkeit (23 °C) [kJ/m ²]
			E-Modul [GPa]	Festigkeit [MPa]	
B6	POM/PUR/F 80/15/5	Latexweg	2.2	57.8	11.0
V6		Schmelzweg	2.0	40.0	5.9

5 Beispiel 7 (B7) und Vergleichsbeispiel 7 (V7)

Analog zu Beispiel 1 wurde ein Nanocomposite hergestellt, wobei ein isotaktisches Polypropylen-Homopolymer (Hostalen PPH 2150 von Basell, Deutschland, abgekürzt: PP) mit einem hochammoniumhaltigen Naturkautschuk-Latex (Rubber Research Institute, Indien, abgekürzt: NR) und Na-Bentonit veredelt wurde. Der NR-Gehalt des Latex war 60 Gew.-%. Durch Extrusion wurde die folgende Komposition hergestellt: PP/NR/Bentonit (B)= 93/5/2 (B7). Für Vergleichszwecke diente die schmelzkompondierte Mischung, welche unter Anwendung von festem NR (SMR-CV) und Pulverdosierung von B hergestellt wurde (V7).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgelistet.

15

Tabelle 7

	Zusammensetzung	Herstellung	Zug		Kerbschlagzähigkeit (-30 °C) [kJ/m ²]
			E-Modul [GPa]	Festigkeit [MPa]	
B7	PP/NR/B 93/5/2	Latexweg	1.35	33.0	4.1
V7		Schmelzweg	1.20	28.1	2.3

20

Beispiel 8 (B8) und Vergleichsbeispiel 8 (V8)

Analog zu Beispiel 7 wurde ein Nanocomposite hergestellt, wobei folgende Zusammensetzung extrudiert wurde: PP/NR/Bentonit(B)= 81/15/4 (B8). Für Vergleichszwecke diente die schmelzkompondierte Mischung, welche unter Anwendung von festem NR (SMR-CV) und Pulverdosierung von B hergestellt wurden (V8). Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgelistet.

- 14 -

Tabelle 8

	Zusammensetzung	Herstellung	Zug		Kerbschlagzähigkeit (-30°C) [kJ/m²]
			E-Modul [GPa]	Festigkeit [MPa]	
B8	PP/NR/B 81/15/4	Latexweg	1.10	29.0	7.6
V8		Schmelzweg	0.95	20.9	3.1

5 Beispiel 9 (B9) und Vergleichsbeispiel 9 (V9)

Analog zu Beispiel 8 wurde ein Nanocomposite hergestellt, wobei der Latex hier prävulkanisiert wurde (NR-P). Für die Prävulkanisation wurde dem Latex Zink-diethyl-dithiocarbamat und Schwefel in wässriger Dispersion zugesetzt und zwar in je 1 Gewichtsteil pro 100 Gewichtsteilen an trockenem NR und anschließend die Temperatur auf 70 °C erhöht. Nach 4-stündiger Lagerung wurde das Latex auf Zimmertemperatur abgekühlt und der frühere Ammoniumgehalt wiederhergestellt. Durch Extrusion wurde die folgende Komposition hergestellt: PP/NR-P/Bentonit(B)= 81/15/4 (B9). Für Vergleichszwecke diente die schmelzkompondierte Mischung, welche unter Anwendung von festem NR (SMR-CV) und Pulverdosierung von B hergestellt wurden (V9). Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgelistet, wobei die Mischung PP/NR-P/B=81/15/4 über den „Schmelzweg“ nicht homogen hergestellt werden konnte und daher hierfür die mechanischen Kennwerte in der Tabelle 8 fehlen.

Tabelle 9

	Zusammensetzung	Herstellung	Zug		Kerbschlagzähigkeit (-30°C) [kJ/m²]
			E-Modul [GPa]	Festigkeit [MPa]	
B9	PP/NR-P/B 81/15/4	Latexweg	1.25	29.0	10.2
V9		Schmelzweg	Mischung ist inhomogen		

20

Beispiel 10 (B10) und Vergleichsbeispiel 10 (V10)

Analog zu den Beispielen 7,8 und 9 wurde PP sowohl ohne Prävulkanisation (NR) als auch mit Prävulkanisation (NR-P) veredelt. Durch Extrusion wurde die folgende Komposition hergestellt: PP/NR-P/Bentonit(B)= 50/40/10 (B10a+b). Für Vergleichszwecke diente die schmelzkompondierte Mischung, welche unter Anwendung von festem NR (SMR-CV) und Pulverdosierung von B hergestellt wurde (V10a+b).

- 15 -

Die Mischung 50/40/10 wies das Eigenschaftsprofil eines thermoplastischen Elastomers auf und wurde daher anders als bisher charakterisiert. Für die Eigenschaftsbestimmung der Mischung PP/NR(-P)/B=50/40/10 wurde der Druckverformungsrest (DVR nach DIN 53517, 70 °C, 22 Stunden) angewandt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgelistet, wobei anzumerken ist, daß ein DVR-Wert von 100% einem idealen Thermoplasten und ein DVR-Wert von 0% einem idealen Gummi entspricht.

Tabelle 10

	Zusammensetzung	Herstellung	DVR [%]
B10a	PP/NR-P/B (50/40/10)	Latexweg	37
V10a		Schmelzweg	59
B10b	PP/NR/B (50/40/10)	Latexweg	42
V10b		Schmelzweg	66

Bezugszeichenliste

1	Schmelzvorrichtung
2a-c	Zumischstufe
5	3a-c Zumischvorrichtung
	4a-c Mischvorrichtung
	5a-b Entwässerungsschritt
	6a-b Entwässerungsvorrichtung
	7a-b Zumischstufe
10	8a-b Zumischvorrichtung
	9a-b Mischvorrichtung
	10a-c Entwässerungsschritt
	11a-c Entwässerungsvorrichtung
	12a-c Ausgabevorrichtung
15	21 Extrusionsvorrichtung
	22 zylindrische Röhre
	23 Innenraum der zylindrischen Röhre
	24 Schnecke
20	25 Einfüllvorrichtung
	26 Stoffe der Polymermatrix
	27 Schmelzbereich
	28 Abgrenzungsbereich
	29 Abdichtungselement
25	30 Komoundierungsbereich
	31 Einfüllvorrichtung
	32 Schichtsilikat in wässriger Dispersion
	33 Evaporationsvorrichtung
	34 Überschüssiges Gas (Wasserdampf)
30	35 Evaporationsbereich
	36 Abdichtungselement
	37 Abgrenzungsbereich
	38 Komoundierungsbereich
	39 Einfüllvorrichtung
35	40 Latex
	41 Evaporationsbereich
	42 Evaporationsvorrichtung
	43 Überschüssige Gase (Wasserdampf)
	44 Ausgangsdüse
40	45 evaporiertes Komound

PATENTANSPRÜCHE

1. Extrusionsverfahren zur Herstellung von zähmodifizierten und schichtsilikatverstärkten thermoplastischen Systemen, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl Zähmodifikator als auch Schichtsilikat in im wesentlichen wässriger Dispersion in das kompoundierende System eingebracht werden, und daß das Wasser aus dem kompoundierenden System während der Extrusion wenigstens zum Teil entfernt wird.

5 2. Extrusionsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen von Zähmodifikator und Schichtsilikat separat in das kompoundierende System eingebracht werden.

10 3. Extrusionsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen von Zähmodifikator und Schichtsilikat zusammen in das kompoundierende System eingebracht werden.

15 4. Extrusionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser aus dem kompoundierenden System während der Extrusion durch Evaporation wenigstens zum Teil entfernt wird.

20 5. Extrusionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Zähmodifikatoren natürlichen und synthetischen Kautschuk sowie Mischungen davon umfassen.

25 6. Extrusionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Zähmodifikatoren Latex und Latexmischungen umfassen.

30 7. Extrusionsverfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Latex oder die Latexmischung beziehungsweise der Kautschuk oder die Kautschukmischung prävulkanisiert ist.

35 8. Extrusionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Zähmodifikator eine Partikelgröße von 0,1 - 10 µm, vorzugsweise etwa 0,5 µm aufweist.

9. Extrusionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktur der Partikel des Zähmodifikators aus Kern und Schale besteht.

- 18 -

10. Extrusionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel des Zähmodifikators reaktionsfähige Gruppen auf ihrer Oberfläche haben.

5 11. Extrusionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Zähmodifikator im kompoundierten Produkt des Verfahrens mit einem Anteil von 1 - 40 Gew.-%, vorzugsweise mit einem Anteil von 5 – 35 Gew.-% enthalten ist.

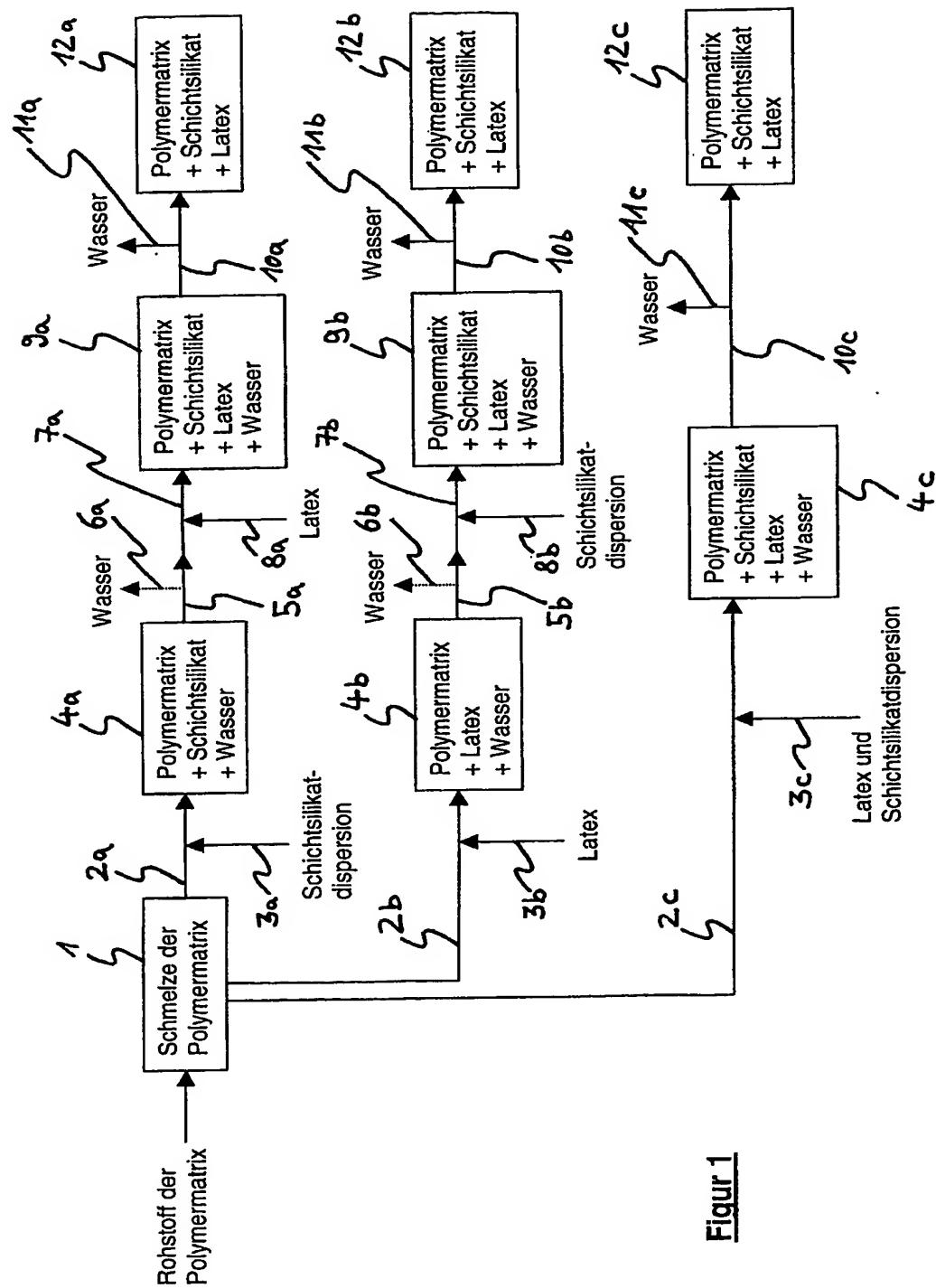
10 12. Extrusionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Schichtsilikat natürliche und synthetische Schichtsilikate, die mit Wasser quellbar sind, bevorzugt Na-Bentonit oder Na-Fluorhektorit, umfaßt.

15 13. Extrusionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsilikat im kompoundierten Produkt des Verfahrens mit einem Anteil von 1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise einem Anteil von 4 - 8 Gew.-% enthalten ist.

20 14. Extrusionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die im wesentlichen wäßrige Dispersion zusätzlich bis zu 50 Vol.-% an polaren, wasserlöslichen organischen Verbindungen, die Alkohole, Glykole und wasserlösliche Polymere umfassen, enthält.

15. Extrusionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zur Nachstabilisierung des Latexes kationische Tenside zu der Dispersion zugegeben werden.

1/2



Figur 1

2/2

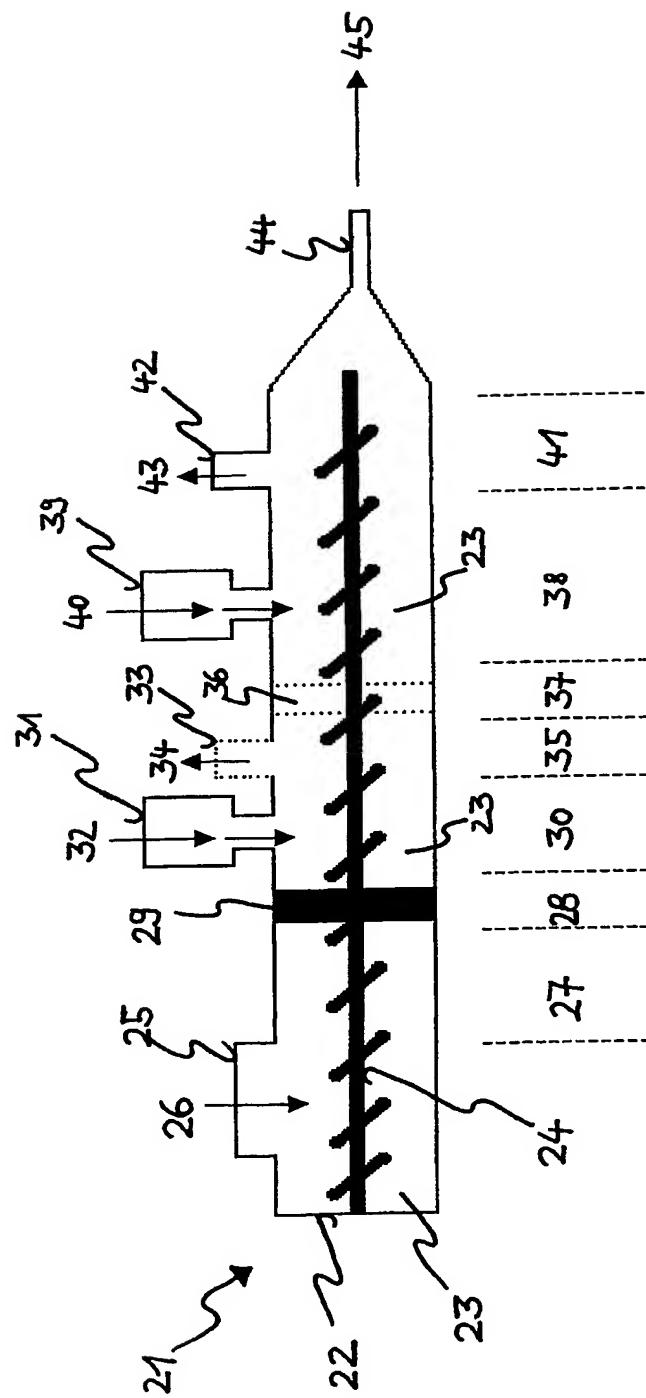


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

F07, EP2004/052189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08J3/205 C08K3/34 B29C47/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08J C08K B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 198 54 170 A (BASF AG) 25 May 2000 (2000-05-25) page 2, lines 16-56 page 3, lines 28-30 page 5, lines 4,5 page 7, lines 45-55 ----- FR 1 384 652 A (ICI LTD) 8 January 1965 (1965-01-08) pages 1-2 ----- EP 0 125 483 A (BASF AG) 21 November 1984 (1984-11-21) the whole document -----	1-15
Y		1-15
A		1-15

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

25 November 2004

03/12/2004

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lartigue, M-L

Information on patent family members

International Application No

I U1, EP2004/052189

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19854170	A	25-05-2000	DE 19854170 A1 AT 239766 T CA 2352202 A1 DE 59905505 D1 WO 0031185 A1 EP 1133530 A1 JP 2002530506 T PL 347974 A1 US 6458879 B1		25-05-2000 15-05-2003 02-06-2000 12-06-2003 02-06-2000 19-09-2001 17-09-2002 06-05-2002 01-10-2002
FR 1384652	A	08-01-1965	GB 1049773 A BE 638575 A DE 1454804 A1 DK 109820 C NL 298930 A		30-11-1966 13-02-1969 08-07-1968
EP 0125483	A	21-11-1984	DE 3313919 A1 DE 3485331 D1 EP 0125483 A2		18-10-1984 23-01-1992 21-11-1984

DESI AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

EP2004/052189

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J3/205 C08K3/34 B29C47/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J C08K B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 54 170 A (BASF AG) 25. Mai 2000 (2000-05-25) Seite 2, Zeilen 16-56 Seite 3, Zeilen 28-30 Seite 5, Zeilen 4,5 Seite 7, Zeilen 45-55 -----	1-15
Y	FR 1 384 652 A (ICI LTD) 8. Januar 1965 (1965-01-08) Seiten 1-2 -----	1-15
A	EP 0 125 483 A (BASF AG) 21. November 1984 (1984-11-21) das ganze Dokument -----	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- °A° Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- °E° älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- °L° Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- °O° Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- °P° Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- °T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- °X° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- °Y° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- °&° Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
25. November 2004	03/12/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Lartigue, M-L

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19854170	A 25-05-2000	DE AT CA DE WO EP JP PL US	19854170 A1 239766 T 2352202 A1 59905505 D1 0031185 A1 1133530 A1 2002530506 T 347974 A1 6458879 B1	25-05-2000 15-05-2003 02-06-2000 12-06-2003 02-06-2000 19-09-2001 17-09-2002 06-05-2002 01-10-2002
FR 1384652	A 08-01-1965	GB BE DE DK NL	1049773 A 638575 A 1454804 A1 109820 C 298930 A	30-11-1966 13-02-1969 08-07-1968
EP 0125483	A 21-11-1984	DE DE EP	3313919 A1 3485331 D1 0125483 A2	18-10-1984 23-01-1992 21-11-1984

BEST AVAILABLE COPY